(19) 日本国特許庁 (JP)

① 特許出願公開

⑩公開特許公報(A)

昭56—164503

fInt. Cl.3 H 01 F 1/02 1/28 識別記号

庁内整理番号 6730-5E 7354-5E

昭和56年(1981)12月17日 **63公開**

発明の数 2 審查請求 有

(全 7 頁)

匈磁性ポリマーラテツクスとその製造方法

20特

昭56—57817 願

22出

昭56(1981) 4 月15日 願

優先権主張 ②1980年4月18日③フランス

(FR) 3080.08696

勿発 明者 ジャン・クロード・ダニエル

フランス国フオントネ・スー・

ポワ・リユ・ド・ヌーイ13

の発 明 ジャン・リユク・シユピセ

フランス国クレイ・スーイ・ア

レ・ダポロン・グレシ12

マルク・トリコ ⑩発、明 者

> フランス国マルジヤンシ・アイ ディーイ・リユ・エドガール・

ドガ66

ローヌープーラン・アンデユス の出願

トリ

フランス国75008パリ・アブニ

ユー・モンテーニユ22

人 弁理士 倉内基弘 外1名

眲

磁性ポリマーラテックスとその製 1. 発明の名称 流方法

2. 特許請求の範囲

1) ポリマー粒体が線水性のピニル芳香族ポリマ ーからなり、ポリマーを基準にして磁性粒子を Q. 5 ないし 5 0 重量が含むことを特徴とする、平 均粒径 Q Q るないし 5 μm のポリマー粒体を 6 5 重量も以下の農废で含む磁性ポリマーラテックス。 2) ピニル芳香族ポリマーが、スチレン、α・メ チルスチレン、エチルスチレン、t-プチルスチ レン、ピニルトルエンのような水に不容のピニル 芳香族モノマーのホモポリマー、またはこれらモ ノマー同志のおよび/もしくはジェン化合物、ア クリル膜アルキル、メタクリル銀アルキル、エチ レン系酸のアルキルエステルから過ばれた、水化 不裕のその他の共盧合性モノマーとのコポリマー であることを将徴とする特許請求の範囲第1項配

軟のラテックス。

3) モノマーを単数でまたは共重合性モノマーと の進合物として磁性粒子の存在の下、水性媒体の 中で重合するととからなり、しかも上記磁性粒子 を有機物に可容の開始剤、薬水性ポリマーを生ず るピニル芳香族モノマー単独もしくはこれと少く とも1種の共重合性モノマーとの混合物の全部ま たは一部および/または水に不格の有機化合物か **ら成る有機相に分散させ、得られる分散体を水と** 少くとも1種の乳化剤からなる水性溶液の全部ま たは1部と現合し、次いでこの全体を均質化し、 **最後に組成分の機能を添加の後に重合させること** を特徴とする特許請求の範囲第1項記載のラテッ クスの製造法。

4) 単独でまたは混合して使用されるピニル芳香 庚モノマーが水に不ሾであることおよびスチレン、 α - メチルスチレン、エチルスチレン、1-プチ ルスチレン、ピニルトルエンによつてあらわされ ることを特徴とする、特許請求の範囲第3項配数 の方法。

特別昭56~164503(2)

- 5) 共宣合性モノマーが水に不穏であり、ジエン化合物、アクリル酸アルキル、メタクリル酸アルキル、エチレン系酸のアルキルエステルの中から退ばれることを特徴とする、特許請求の範囲第 5 項記載の方法。
- 6) 耐状化モノマーおよび/または連鎖停止剤が モノマーに対し重量にして 0 ない し 5 手の範囲の 割合で用いられることを特徴とする、特許請求の 範囲第 3 項配数の方法。

7)水化不格の有機化合物が、炭素原子10~50個を有する、ハロゲン化されまたはされていない飽和または不飽和脂肪族、脂漿式および芳香族族化水素;炭素原子10~30個を有する飽和または不飽和の脂肪族アルコール;無機または有機酸(1-20c)と炭素原子数が少くとも10個のアルコール媒(1-20c)とのエステルの中から過ばれることを特徴とする、骨許請求の範囲第3項配載の万法。

B) 有機化合物が低性粒子を含む有機相の 5 0 重 量 9 までを占めていることを特徴とする、特許請

製造されるポリマーに磁性粒子を混合して過常得られる。しかしながら、この混合は、例えば、喫 様化、繰固、押出し、溶剤の蒸留のような、磁性 ポリマー製造の補助的設階を成し、これには適宜 な装置や少なからざるエネルギーの消費を必要と し、しばしば分散に難があり、また磁性粒子の分 布に欠点が見られ、特性が変化され易い多少とも 規則的な粒状のポリマーとなる。

ポリマーラテックスへの低性粒子の混合も何様に既知であるが、磁性粒子の分散を行なりには特別のポリマーを得る必要があり、得られた生成物の安定性は往々十分ではない。

これらの混合物を使用しないでも行えるように 混合物の中の少くとも1種が水裕性であるモノマ ーの混合物のエマルジョン重合孫質に磁性粒子を 添加することが提唱されてきたが、それでは応用 のせまい原水性ポリマーができる。

水に不溶のモノマーに関しては、最性粒子の存在の下でのエマルジョン重合では満足の行く結果 は生まれない。そのわけは、重合中にポリマー粒 求の範囲第3項組載の方法。

- 9) 無性粒子が、金属またはそれらの合金、純粋な又は基合物状の酸化鉄および二酸化クロムで代表されることを特徴とする特許請求の範囲第3項記載の方法。
- 10) 磁性粒子の粒度が 1 Am 以下であることを特徴とする、特許請求の範囲第 3 項配載の方法。
- 11) 磁性粒子の量がモノマーに対して 0.5 ~ 5 0 重量 5 の範囲内にあることを特徴とする、特許請求の範囲第 5 項記載の方法。
- 12) 水性相と分散し 均優化 すべき有機相が液状 でありかつ均質であるべきことを特徴とする、特 貯積水の範囲第 3 塩配戦の方法。

3.発明の静淵な説明

本ி明の目的とするものは、最性粒子を含むポリマーラチックスと前記ラテックスの製造方法である。

グル状の、または粒状の磁性ポリマーは、塊状、 糖液、乳化または鬱濁直合等の従来方法によつて

状物への磁性粒子の進入がないからである。

本発明の生成物には、以上のような不都合はない。ポリマー粒体への磁性粒子の分散が良好であるので生成物は安定であるし、また本生成物は磁性粒子の存在の下、水に不裕のモノマーを重合して容易に待られる。

本発明による概性ポリマーラテックスは、粒度 平均 Q Q 3 ないし 5 Am のポリマー粒体を 6 5 重量が以下の機度で含み、ポリマー粒体が緑水性ピニル芳香族ポリマーからなり、ポリマーに対し級性粒子を重量にして Q 5 ないし 5 Q 5 含んでいることを特徴としている。

軟水性のビニル芳香族ポリマーとは、スチレン、 α・メチルスチレン、エチルスチレン、1・ブチ ルスチレン、ビニルトルエンのような、水に不裕 のビニル芳香族モノマーのホモポリマー、ならび にとれらモノマー同志と/またはジエン化台物、 アルヤル基がるないし10個の炭素原子を有する アクリル酸もしくはメタクリル酸アルキル、炭素 原子4ないし5個を有するエチレン系載と炭素原 子1~8個を有するアルキルとのエステルの中か ら当ばれた、水に不裕のこの他の共重合性モノマ ーとの共重合体と解する。

粒体中の磁性粒子は、ポリマーを基準にして Q.5ないし50重量を、好ましくはQ.5ないし 35重量を、より好ましくはQ.7~20重量をで ある。

ラテックス中のがり 5 0 重要性の 1 5 5 0 で 1 5 5 0 で 2 5 5 0 で 2 5 5 0 で 2 5 5 0 で 2 5 5 0 で 3 5 5 0 で 3 5 5 0 で 3 5 5 0 で 3 5 0 で

合せしめるととからなり、磁性粒子が、有機物に可解の開始剤と、線水性ポリマーを作る芳香族ビニルモノマー単独または少くとも1種の共産合性モノマーと混合したものの全部または1部及の一次の乳化剤からなる水都被の全部または1部との乳化剤からなる水都被の全部または1部としての乳化剤からなる水都なの全部または1部として、被後に立た、水の全体が均質化産合されるととを特徴とするものである。

本務明の方法に従い、また用いられる化合物により、磁性粒子の分散されている有機相は、下配から成る。

モノマーの全部または一部と開始剤の全体; もしくは、水に不審の有機化合物の全体と開始 剤の全体;

もしくはまた、水化不裕の有機化合物の金体、 モノマーの全部または一部および開始剤の金体。 モノマーまたはモノマー類が有機相の金体また は一部に存在しない場合、モノマー(類)の一郎

のみを含むかモノマーを含まない上記有機相は、 有機相金体の少くとも 1 多を占めりる。その場合 にはモノマー類は均質化後であつて重合配にか、 分価重合中又は連続重合中にか、重合限に分割し てか、または分価重合中または連続重合中に分割 してかの方法で、媒体に添加される。

本方法において使用されるモノマー類は、 離水 性ポリマーができるものでなければならない。 と れらは水に不存であつて芳香液ピニル化合物であ る。 例えば、ステレン、 α - メテルステレン、 エ テルステレン、 t - プテルステレン、 ビニルトル エンである。

これらモノマーは、単独でまたは任意の割合の 混合物の形で、もしくは混合物の50を以下の範 選までのブタジェン、イソプレン、そのアルサル 悉が炭繁原子3ないし10個のアクリル酸および メタクリル酸アルキル; 炭素原子4ないし5個を 有するエチレン系の酸と炭素原子1から8個まで を有するアルキルのエステル類、例えばフマル酸 ヘブチル、フマル酸オクチル、イタコン酸メチル、 イタコン酸エチルのような少エン化合物から選ばれる、水に不善のその他の共重合性モノマーとの 混合物の形で用いられる。

目的とするポリマーに従い、モノマーまたはモ ノマー退合物に、架構モノマーおよび/または速 鎮停止剤を添加することができる。モノマー (類) に対して 0 ないし 5 重量 5 の範囲内の割合で用い られる楽費モノマーは、より詳しくは、ジピニル ペンゼン、メタクリル酸ピニル、モノーまたはポ リアルキレン(2-4c)グリコールアクリレー トまたはメタクリレート、トリアリルシアヌレー ト、不能和カルボン彼とポリオールの癖合物、た とえばトリメテロールプロパンアクリレートおよ びメタクリレートのようなものによつて示される。 鎖停止剤に関して、その比率は、モノマー(類) 化対して Q 5 ないし 5 富世乡であり、これは、と くにα-メチルスチレンの二重体。羅鎖または分 枝状のアルキルメルカブタン、ハロゲン化軟化水 業によつてあらわされる。

水に不耐の有機化合物は、モノマー(装)と物

台によつては開始剤と協合しりるものでなければ、 ならず、重合を阻害してはならない。これは、と くに下記のものの中から過ばれる。即ち、炭素原 子10~30個を有するハロゲン化されまたはさ れていない息和および不飽和脂肪族、脂類および 芳香族例えば、ドデカン、ヘキサデカン、ヘブタ デカン、エイコサン、パラフインワツクス、塩素 . 化パラフイン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1~ヘキサデセン、1-ヘブタデ セン、1-オクタデセン、1-エイコセン、テト **タエチルペンゼン、ヘキサエチルペンゼン、ナフ** タリン、アントラセン;炭素原子10ないし30 個を有する飽和ないし不飽和脂肪族アルコール類、 たとえば、ラウリルアルコール、ミリスチルアル コール、セチルアルコール、ステアリンアルコー ル、エイコサンアルコール、オレインアルコール; 無機酸または炭素原子1~20個を有する有機酸 と脱素原子1~20幅を有するアルコールとのエ ステルであつてその炭素原子数が少くとも10個 あるもの、例えば、りん酸トレクレジル、ぎ酸セ

チル、ぎ酸ステアリル、アジビン酸シオクチル、セパシン酸シブチル、ラウリン酸プロビル、ラウリン酸エチル、フタル酸シオクチル、フタル酸シエチルへキシル、フタル酸シンクロヘキシル、フタル酸シペンシル;低分子量ポリマー、例えば、被状ポリブタシエン、ポリエチレンワックスおよびオイル。用いられる有機化合物の量は、磁性粒子を含む有機相全体の50重要まで、好ましくは20重量までに相当する。

モノマー(領)に対して 0.1~10重量 多の範囲内の重で、単独にまたは混合して用いられる開始剤は、従来からの有機物に可感の重合開始剤から選ばれる。例えば、これらは、アゾピスイソブチロートリル、アゾピスシクロヘキサンカルボニトリルのようなアゾニトリル;または連線化ペンゾイル、過酸化ジアセチル、過酸化ジオクタノイル、過酸化ラウロイル、過酸化メチルエチルケトン、過酸化カブリリル、過酸化24-ジクロルペンゾイル、

過酸化p-タロルペンゾイルのような過酸化物; 過ビバリン酸 t-プチル、ジエチル過酢酸 t ~ プ チル、過安息香酸 t ~ プチル; ジー t ~ プチルジ ペルフタレート; 1.1 ~ ジー t - プチルーペルオ キンド - 3.3.5 ~ トリメチルシクロヘキサンであ る。

開始剤は、均質化削に、有機相に溶解する必要がある。場合によつては、有機相での溶解が容易におとなわれるために、開始剤をあらかじめ、有機相と混合できしかも重合を単止しない少量の有機耐剤、例えば炭素原子少くとも10個を有し、場合によりハロゲン化されていてよい脂肪疾または芳香疾炭化水素、たとえば:塩化メテレン、クロホルム、四塩化炭素、ジクロルエタン、ベンゼンまたはクロルベンセンの中で溶解すると好都分である。

有機相に分散している磁性粒子は、得るべきラ テックスのポリマー粒体に含まれうるように十分 な微粒子になつている。即ちその粒度は広くは1 μm 以下、また好ましくは Q Q Q 2 から Q Q 5 μm の範囲内にある。磁性粒子をより具体的に示せば 次の通りである。

金属。たとえば鉄、フェロシリコン、ニッケル、コパルト、またはこれら金属とモリブデン、イローム、銅、パナジウム、マンガン、アルミニウム、ナタニウムのいずれかとの合金;

鉄酸化物。純 Fe_3O_4 または $r-Fe_2O_5$ 、または これらと他の酸化物、例えばコパルト、マンガン、 運鉛、バリウム、稀土類の酸化物と組合わせたも のもしくは混合したもの;

二酸化クローム。

使用される磁性粒子の量は、モノマー(類)に対して、 0.5 から 5.0 もの範囲、より好ましくは 0.5 から 3.5 もの範囲内、さらに好ましくは 0.7 と 2.0 重量 5 の範囲で使用される。有機相への進入前に、有利には磁性粒子は、有機化合物及び/又は開始剤のための上述の格剤の中から過ばれる有機締剤の余部または一部の中に分散される。

用いられる水性相は、少くとも乳化剤と必要に よっては、存在するモノマー及び/又は乳化剤の 住状に応じて被衝削を格解する水から成る。

反応媒体と得るべきラテックスの安定性を飛保する礼化剤は、除イオン性でも勝イオン性でもよく、 供性粒子を含む有機相に対して 0.1 ないし 5 重量多の範囲内のサア用いられる。

勝イオン性乳化剤としてはアルキルアミン頭と 水に不啓のそれらの塩類、アルキル基及び/又は

む有機相に対して 0.1 ないし 5 重量 5 の範囲内の 用される水性相の最小量は、有機相/水性相の比量で用いられる。 がおよそ 1 となるように定めなければならない。 陰イオン性乳化剤としては、脂肪酸の塩が挙げ 機能水性相の部分はそれから重合部及び/又は重られよう。すなわち:アルキルサルフェート、ア 合中に反応媒体に分割して次々にまたは連続的に ルキルスルホネート、アルキルアリールスルホネ 導入される。

磁性粒子を含有する有機相と水性相をとしらた てから、これらの二つの相は混合されて均質化用 分散体となる。これらの操作に対し、有機相は、 被状かつ同質でなければならない。場合化よつで は、被状の有機相とするために十分な温度で操作 する必要があるか、または水に不番で重合を阻止 しない有機相の格剤を、均質な液相をつくるため に丁藍必要な量で最加せねばならぬ。使用される 格剤は、先に挙げた格別の中から過ばれる。

アルキルアリール温及び/又はヒドロキシルアル

キル基によつてN-俊侠されたアルキルアミンの

水性相の全体が均質化に関与しないときは、使

可将塩類が挙げられる。

均質化操作は、磁性粒子を含み且つ 0 0 8 から 6 gm の範囲内の粒度を有する有機相の小輪を得

るため、とれに機定されるわけではないがコロイドミル、高速ポンプ、振動攪拌器、超音旋装置のような、強烈な機械的手級を用いて、 D でと開始剤の分解選展以下の温度との間の温度で、水性相の全部または 1 部の中に分散した磁性粒子含有有機相の分散体に対して実施される。

得られた復細分散された混合物は/これには場合によつては残留モノマー(類)と水性相の一部 動脈加されることもあるが、続いて30ないし 130℃の範囲内の温度でまたは磁性粒子含有有 機相の機縮物と共に、重量にして65多以下の反 応媒体の中で、それ自体既知の態様でミクロ機構 動台される。

得られたポリマーラテックスの粒径は、 0.0 5 から 5 μm また好ましくは 0.0 5 から 1 μm の範囲内であり、磁性粒子を含んでいる。

離することができる。本発明によるラテックスは、 ベイント産業、磁気テープ、配像において、また 生物学では、とりわけ生物学的分子の支持体とし て、使用されりる。

以下に、説明として但し何等限定するととなく、 本発明の実施例を掲げる。

実施例 1

渡坪器を備付けた容器で、4009の脱イオン水中に19のナトリウムラウリルサルフエートとオキシエチレンノニルフエノール19を溶解して水性相がつくられた。(1モル当り酸化エチレン30)。

次いで、有機相が水性相に添加され分散された。 将られた混合物はつづいて、水性相に分散されて いる、粒径1 gの磁性粉末含有有機相数新を得る ため周囲温度で均質化された。 混合物は提拌器つきの1 4 の反応器に導入され、 5 5 ℃の温度で重合された。

19時間後、反応媒体は冷却され、幾留モノマーは水塩気で無気するととによつて除去された。

ポリエチレン粒体の濃度が 2 6 重量がであり、 炎い栗色の粒体の直径は平均 1 pm であつた。電 子級鉄靴検査で、ポリマーの重量にして 1 6 がある 磁性粒子が粒体の周辺に介在しているのが判った。

ラテックスの粒は、磁石を用いて容器の態に沿って引き付けることにより、容易に蒸質から分離された。得られたラテックスが重量にして1 まの繊維に種釈されると同じ現象が認められた。

実施例 2

・有機相を次の組成から用意した。

ヘキサデカン 5.458、

298のクロルベンゼン中に密解の過酸化ラ ウロイル 0.808、

突 施 例 1 と 同 じ Pe_5O_4 の 分 歓 体 5.458、水 性 相 を 次 の 報 成 か ら 用 意 し た 。

き付けられる。

実施例 5

有機相を次の組成から調製した。

ヘキサデカン 58.

スチレン 1 0 0 g 中に容解している過酸化ラ ウェイル 4 g 、

実施例 1 のものと同じ Fe_5O_4 の分散体 5 8 。 水性相を次の組成から調製した。

脱塩水 4008、

ラウリル硫酸ナトリウム 18、

オキシェチレン化ノニルフェノール (1 モル 当りエチレンオキシド 3 0 単位) 1 8 、

実施例 1 におけると同様、水性相に分散された 平均粒度 1 μm の磁性粒子含有有機相の小板が得 られるように、有機相と水性相が混合される。

機拌器付4リットルの反応器に入れられた分散体は 6 0 ℃に加熱されこの温度に 1 8 時間維持された。

反応媒体冷却後、5 1 0 g の安定ラテックスが 待られた。このポリマー粒体濃度は、宣量にして 脱塩水 600%、

ラウリル硫酸ナトリウム 168、

オキシエチレン化ノニルフェノール168

(1モル当りエチレンオキシド 30単位)、 実施例 1 におけるように、水性相に分散された、 磁性粒子含有の 0.1 μm の有機相の小商が得られ るように、有機相と水性相を協合し、均質化する。

混合物はさらに10時間63℃に放置され、次で70℃で5時間加熱された。反応採貨はそれから冷却された。

安定なラテックス 7 3 0 8 が得られた。そのポリマー粒体連定は重量にして 1 7 まである。 羨い 英色の粒体の径は平均 0 1 5 mm で、ポリマーを 基準にして 0 8 重量 9 の 仮生粒子を、 その周辺に介入したまよ持つている。とれは磁石によつて引

175であつた。

後い乗色の数体の低は平均 1 AM であり、ポリマーを基準にして 1 1 重量 5 の磁性粒子を、周辺に分散して有している。 これは、銀石で引付けられる。

実施例 4

有機相を次の成分から講製した。

ヘ中サデカン 868、

実施例 1 のものと同じ Fe_5U_4 の分数体 8.69。 水性相を次の成分から調製した。

脱塩水 6908、

ラウリル値嵌ナトリウム 118、

オキシェチレン化ノニルフェノール (1モル に対しエチレンオキシド30単位) 178

実施例1 におけると何様に、水性相に分散している平均粒径 0.1 6 Am の低性粒子含有有機相の小摘ができるように、有機相と水性相が混合され 均質化された。

特開昭56-164503 (7)

機拌器付4リットルの反応器の中に入れられた この分散体は、18時間60℃に加熱され、次い で2時間75℃に加熱された。

反応媒質の冷却後に安定ラテックス 8 6 0 g が つくられた。このポリピニルトルエン粒の黄度は、 重量にして 1 9 7 g である。

後い栗色の粒体は、平均粒径 Q.1 6 Am であり、ポリマーを基準にして磁性粒子 Q.8 重量 5 を枚体 周辺に分散して含有していた。 これは、磁石によ つて引付けられた。

实施例 5

有機相を次の組成から調製した。

ヘキサデカン 8.58.

スチレン 1 5 3 5 8 と アクリル 敵 プチル 1 7 8 から成る混合物中 化裕解した過酸化ラウロイル 488.

実施例 1 と同じ Fe_5U_4 の分散体 8.5 9。 水性相を次の組成から調製した。

脱塩水 6888、

ラウリル城市ナトリウム 178、

N 68.

実施例 1 におけると同じ $\mathrm{Fe}_5\mathrm{O}_4$ の分散体 7.5g。

水性相を次の組成から調製した。

脱塩水 605%。

ラウリル硫酸ナトリウム 1.58、

オキシエチレン化ノニルフエノール158

(1モル当りエチレンオキシド30単位)。

実施例 1 におけると同僚、有機相と水性相が混合され均質化されて、水性相の中に分散している平均粒度 0.15 μm の磁性粒子含有有機相の小値ができた。

提押機を共催した4リットルの反応器に入れられた分数体は、60℃で18時間、次いで75℃で2時間加熱された。

との反応媒質の冷却後、安定ラテックス755 身が得られた。 このポリマー数体展度は、重量に して19多であつた。

後果色粒体の平均粒度は 0.1 5 gm であり、ボ リマー粒体基準で磁性粒子 0.8 重量 5 が周囲に分 オキシエチレン化ノニルフエノール178

(1モルに対しエチレンオキシド30単位)。

実施例1 におけるように、有機相と水性相が、 水性相の中に分散している平均粒度 Q.1 6 μm の 銀性粒子含有有機相の小輪を作れるように混合され、均質化された。

機拌器を備付けた4リットルの反応器の中に入れられた分散体は、60℃で18時間、次いで75℃で2時間加熱された。

反応媒質の冷却後、860gの安定ラテックスが得られる。このスチレン・アクリル酸プチル共 重合体粒体の決度は、重量にして1299である。

振築色の粒体の平均粒度は 0.1 6 μm で、粒体は、その周辺に割状態で 0.8 重量 5 の磁性粒子を含んでいた。粒体は、磁石によつて引き付けられた。

突瘫 例 6

有機相を次の組成から調奨した。

セチルアルコール 7.58、

スチレン1519に溶解した過酸化ラウロイ

割され、含まれていた。

代理人の氏名 食 内 基 弘

简 倉韻 英